

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :

**2 367 856**

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

②①

**N° 77 26920**

⑤④ Procédé pour la teinture régulière et rapide des fibres de polyamides synthétiques et fibres teintes ainsi obtenues.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). D 06 P 1/00, 3/24.

②② Date de dépôt ..... 6 septembre 1977, à 14 h 25 mn.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Italie le 8 septembre 1976, n. 26.968 A/76 au nom de la demanderesse.*

④① Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 19 du 12-5-1978.

⑦① Déposant : AZIENDE COLORI NAZIONALI AFFINI ACNA S.P.A., résidant en Italie.

⑦② Invention de : Hanswilli Von Brachel, Francesco De Feo, Enzo Rosati, Angelo Mazzocchi, Giovanni Burei et Vincenzo Da Dalt.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Marc-Roger Hirsch, Conseil en brevets.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention a pour objet un procédé pour la teinture régulière et rapide des fibres de polyamide synthétique; elle se rapporte également à l'emploi de colorants exempts de groupes acides carboxyliques ou sulfoniques et comportant dans leur formule au moins un radical  $\text{SO}_2\text{NHCO}-$ ; elle se rapporte également aux matériaux teints ou imprimés à l'aide du procédé précité.

On sait qu'il est difficile, notamment dans le domaine des fibres polyamides, d'obtenir des colorations qui soient pratiquement uniformes; en effet, ces fibres comportent presque toujours des irrégularités qui sont, soit de nature chimique (par exemple dues à une répartition non-uniforme des groupes d'extrémités basiques), soit de nature physique ou physico-chimique (par exemple dues à des différences de morphologie de ces fibres qui peuvent être plus ou moins cristallines), soit encore dues à des différences de structure superficielle de ces fibres ou à leur nature microporeuse et qui entraîne des différences de répartition du colorant dans la fibre et surtout des différences de comportement vis-à-vis de la lumière en ce qui concerne les phénomènes d'absorption et de diffusion. Les défauts de coloration qui proviennent de ces inconvénients sont en général appelés "trainées" ou "irrégularités".

En fait, il faut que les teintures conduisent en général à une bonne uniformité et à de bonnes caractéristiques de résistance, notamment de résistance aux traitements humides. Ces deux propriétés ne sont pas toujours obtenues simultanément pour tous les colorants et ceci est notamment le cas des fibres polyamides. A cet égard, on peut dire que plus le colorant est résistant aux traitements humides, moins la coloration obtenue sur une fibre polyamide est égale et régulière et vice-versa. On sait que les tissus de fibre polyamide teints par des colorants contenant des groupes sulfoniques donnent lieu à des teintures irrégulières comportant des irrégularités et des trainées; on sait par contre que lorsqu'on emploie des colorants dispersés contenant des groupes carboxyliques (tel que décrit dans le brevet italien No. 985.593 et la demande de brevet italienne 19.692 A/74) on obtient des teintures uniformes. De plus, on sait du contenu du brevet français No. 2.245.815 que des teintures régulières et résistantes sont obtenues à l'aide de colorants contenant des groupes carboxyliques en présence d'un agent tannifiant. La Demanderesse, de façon surprenante, a constaté que des tissus de fibres polyamide même lorsqu'ils conduisent à une teinture irrégulière à l'aide de colorants contenant des groupes acides sulfoniques, sont par contre uniformément teints si l'on emploie des colorants exempts du groupe carboxylique ou sulfonique et contenant au moins dans leur formule un groupe  $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$ .

Par comparaison avec les colorants analogues contenant des groupes carboxyliques, les colorants selon la présente invention sont moins sensibles, lors de l'étape de teinture, aux variations du pH.

Cette propriété rend par conséquent ces colorants bien plus convenables pour la teinture car ils conduisent à des nuances colorées plus régulières et plus profondes du fait que lesdits colorants ne donnent pas lieu au phénomène dit "placage" qui, par contre, se produit pour les colorants précités. De plus, la résistance des colorations obtenues aux traitements humides est de façon satisfaisante plus élevée ce qui, par conséquent, ne nécessite pas l'emploi d'agents tannifiants.

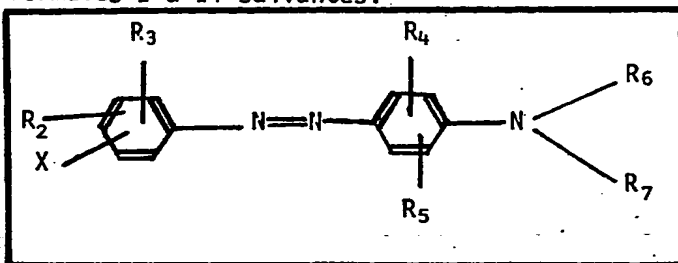
Par rapport aux colorants contenant des groupes acides carboxyliques et aux colorants dispersés classiques, les colorants employés dans le procédé de teinture selon la présente invention offrent l'avantage important de ne pas exiger de traitement de finition car ils sont solubles dans les conditions de leur application.

Les colorants employés dans le procédé selon la présente invention, contenant le radical divalent  $-SO_2NHCO-$ , peuvent être en outre utilisés pour la teinture de matières à base d'éther ou d'esters de cellulose tels que par exemple, acétate secondaire de cellulose, triacétate de cellulose, ou de fibres préparées à partir d'esters téréphtaliques tels que par exemple, des fibres connues sous la dénomination commerciale de Têrital<sup>®</sup>, Dacron<sup>®</sup>, Trévira<sup>®</sup>.

Les colorants employés dans le procédé selon la présente invention peuvent être appliqués à l'aide de bains aqueux ou de bains contenant des solvants organiques. En tant que solvants organiques, il est possible d'employer des solvants ayant de préférence un point d'ébullition compris entre 40 et 170°C, par exemple des hydrocarbures aromatiques, tels que toluène, xylène, hydrocarbure halogéné et tout notamment des hydrocarbures aliphatiques halogénés tels que chlorure de méthylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, 1,1-dichloroéthane, 1-2-dichloroéthane, 1-1-2-trichloroéthane, 1-1-1-2-tétrachloroéthane, 1-1-2-2-tétrachloroéthane, pentachloroéthane, 1-chloropropane, 2-chloropropane, 1-2-dichloropropane, 1-1-1-trichloropropane, 1-chlorobutane, 2-chlorobutane, 1-4-dichlorobutane, 1-chloro-2-méthylpropane et 2-chloro-2-méthylpropane, des hydrocarbures aromatiques halogénés tels que le chlorobenzène et le dichlorobenzène. Se sont révélés tout particulièrement convenables à cette fin le tétrachloroéthylène, le trichloroéthylène et le 1-1-1-trichloroéthane.

En tant qu'exemples de colorants contenant le radical  $-SO_2NHCO-$  conformes à la présente invention, on peut citer les colorants azo, anthraquinone, polyméthine et nitroamino.

Sont tout particulièrement convenables les colorants présentant les formules 1 à 14 suivantes:



(1)

dans laquelle:

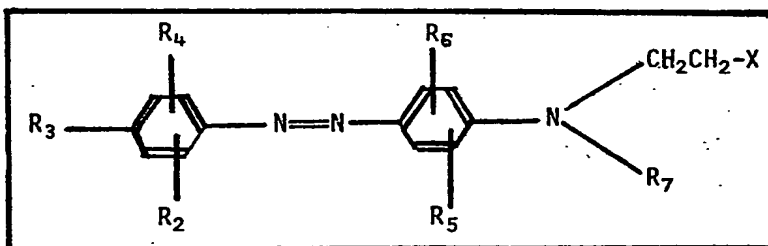
X est  $\text{-SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $\text{-CONHSO}_2\text{R}_1$  et, en outre,

$\text{R}_1$  est un radical alkyle inférieur comportant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical alkyle;

$\text{R}_2, \text{R}_3$ , indépendamment l'un de l'autre, sont constitués par un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone ou encore un atome de chlore ou de brome, ou un groupe  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle inférieur) ou  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ;

$\text{R}_4, \text{R}_5$ , indépendamment l'un de l'autre, sont un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe  $\text{OCHCH}_2\text{OH}$ , alkyle inférieur ou alkyloxy inférieur ou acylamino;

$\text{R}_6, \text{R}_7$ , indépendamment l'un de l'autre, sont un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$  (R étant un radical acyloxy inférieur),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$  (R étant un radical alkyle inférieur).



(2)

dans laquelle:

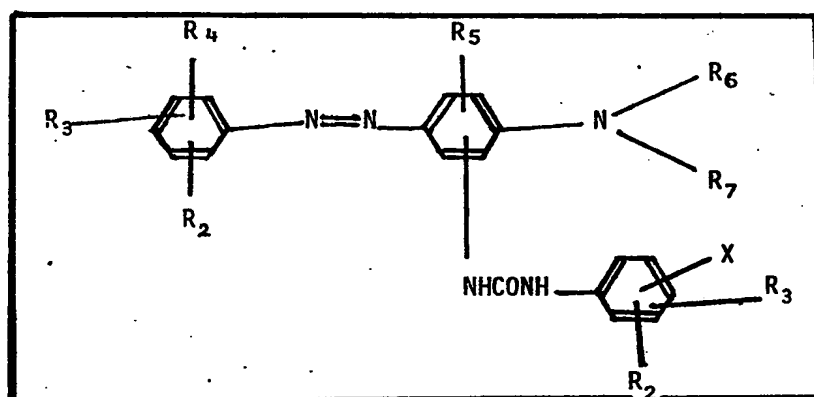
X est  $\text{-SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $\text{-CONHSO}_2\text{R}_1$ .

$\text{R}_1$  étant un radical alkyle inférieur comportant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle;

$R_2, R_3, R_4$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou de chlore, ou de brome, ou un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone, ou encore un groupe  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle inférieur),  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CONRSO}_2$  (R étant suivant le cas un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur),  $\text{COOR}$  (R étant un radical alkyle inférieur), ou  $-\text{CONRR}'$  (R, R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle), ou X;

$R_5, R_6$ , étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou d'halogène, ou un radical  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , alkyle, alcoyl inférieur ou acylamino;

$R_7$  pouvant être, selon le cas, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur, ou encore un groupe  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}$  (R étant un radical alkyle inférieur),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$  (R étant un radical alkyle inférieur).



(3)

dans laquelle:

X est un radical  $-\text{CONH}_3\text{O}_2\text{R}_1$ , ou  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$ ,

$R_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle;

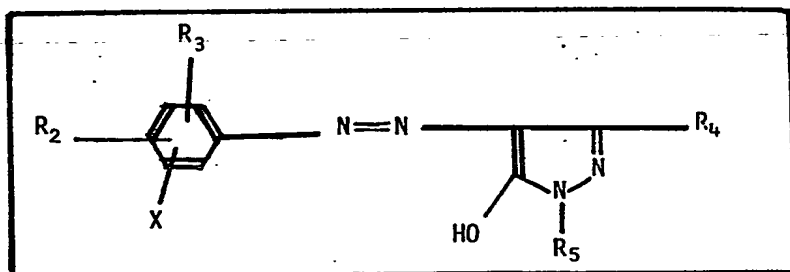
$R_2, R_3, R_4$  sont un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou encore un groupe  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle inférieur),  $\text{COOR}$  (R étant un radical alkyle inférieur),  $\text{CONRR}'$  (R, R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle),  $-\text{CONR}-\text{SO}_2-$  (R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle), ou X;

$R_5$  est un atome d'hydrogène, ou d'halogène, ou un radical alkyle ou alcoyle inférieur;

$R_6, R_7$ , étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle inférieur, ou un groupe  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}$  ( $R$  étant un radical acyle inférieur),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$  ( $R$  étant un radical alkyle inférieur).

5

10



(4)

15 dans laquelle:

$X$  est  $\text{-SO}_2\text{NHCOR}_1$ , ou  $\text{-CONHSO}_2\text{R}_1$ ,

$R_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle;

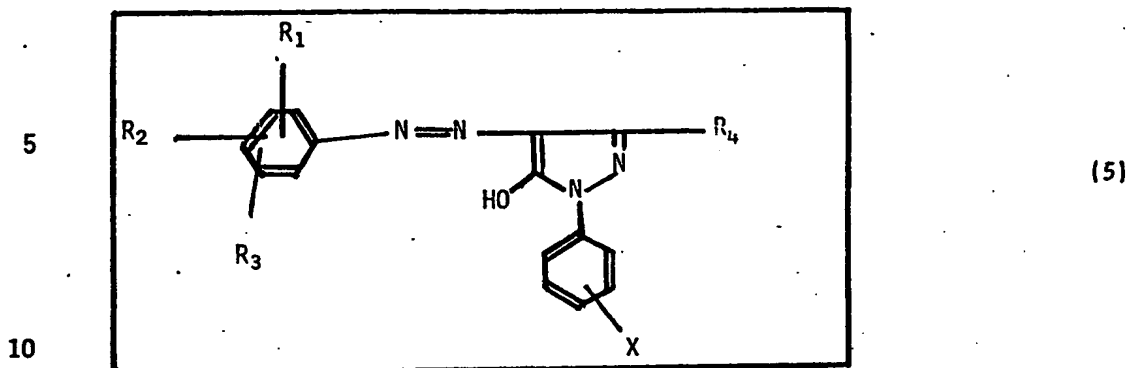
20

$R_2, R_3$  sont un atome d'hydrogène, de chlore ou de brome, ou un radical alkyle inférieur,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  ( $R$  étant un radical alkyle inférieur)

$R_4$  sont un radical alkyle inférieur, ou un groupe  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CONRR'}$  ( $R, R'$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur),  $\text{COOR}$  ( $R$  étant un radical alkyle inférieur);

25

$R_5$  sont un radical alkyle inférieur  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , un radical aryle éventuellement substitué par un halogène ou un groupe nitro, ou  $\text{COCH}_3$ .



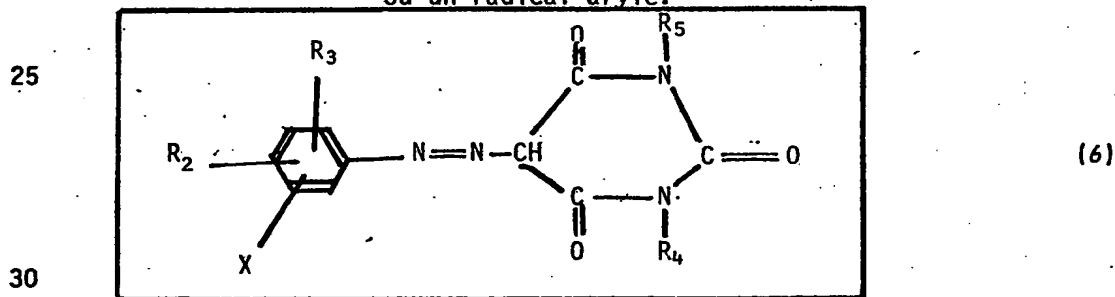
dans ladite formule:

X étant  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_5$  ou  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_5$ ;

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  étant un atome d'hydrogène, ou un atome de brome, ou de chlore, ou encore un groupe alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle inférieur);

$\text{R}_4$  étant un alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{COOR}$  (R étant un radical alkyle),  $-\text{CONRR}'$  (R, R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur);

$\text{R}_5$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle.



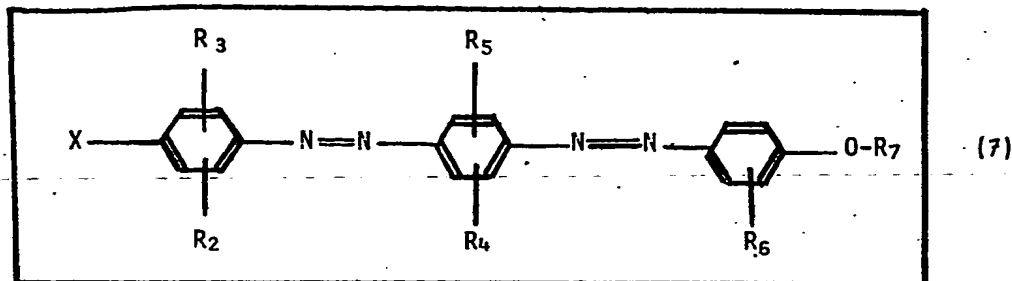
dans ladite formule:

X étant  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$ ;

$\text{R}_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle;

$\text{R}_2, \text{R}_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle inférieur);

$R_4, R_5$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, un radical  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .



dans laquelle:

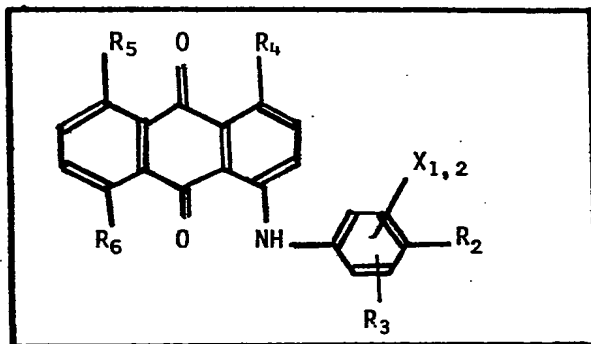
X est  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$ ;

$R_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle;

$R_2, R_3$  sont un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, ou un radical alkyle inférieur, ou un groupe  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle inférieur);

$R_4, R_5, R_6$  sont un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle ou alcoyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone;

$R_7$ , étant un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle.



dans ladite formule:

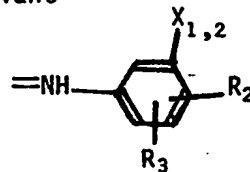
X étant  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$  ou  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$ ;

$R_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle;

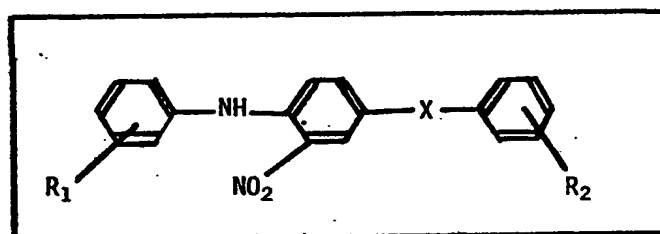
$R_2, R_3$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de chlore ou de brome, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle inférieur);

$R_4$  étant un groupe OH,  $NH_2$ ,  $NHR$  ( $R$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone;

$R_5$ ,  $R_6$  étant un groupe OH,  $NH_2$ ,  $NO_2$ , ou un atome d'hydrogène l'un des groupes  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  pouvant être le radical :



dans lequel:  $X$ ,  $R_1$  et  $R_2$  ont les significations précitées



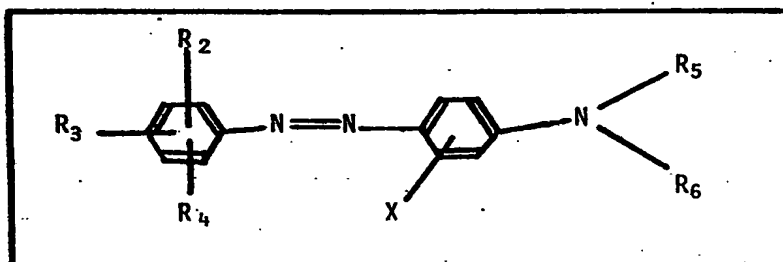
(9)

dans ladite formule:

$X$  étant  $-CONHSO_2-$  ou  $-SO_2NHCO-$

$R_1$  étant un atome d'hydrogène, ou de chlore, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou alcoyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone;

$R_2$  étant un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone.



(10)

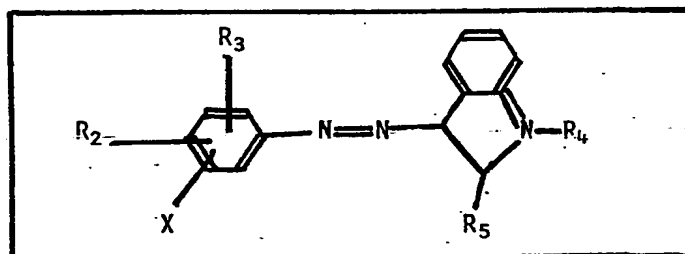
dans ladite formule:

$X$  étant  $-SO_2NHCOR_1$  ou  $-CONHSO_2R_1$ ,

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  étant un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2NH_2$ ,  $SO_2R$  ( $R$  étant un radical alkyle inférieur);

$R_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle;

$R_5, R_6$  étant un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone.



(11)

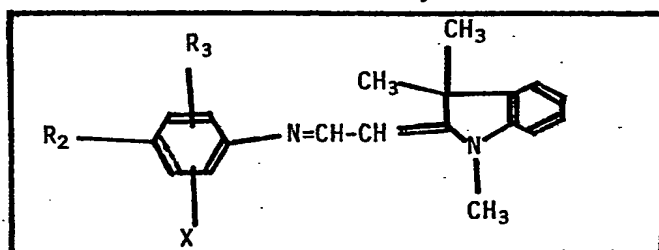
dans cette formule:

$X$  étant  $SO_2NHCOR_1$  ou  $-CONHSO_2R_1$ ;

$R_1$  étant un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle;

$R_2, R_3$  étant un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2NH$ ,  $SO_2R$  ( $R$  étant un radical alkyle inférieur);

$R_4, R_5$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle.



(12)

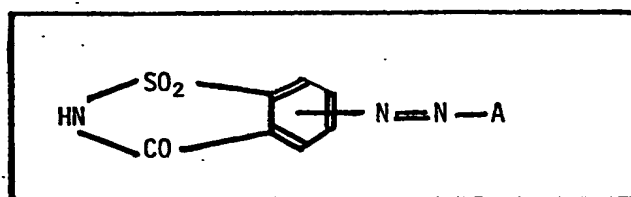
dans cette formule:

$X$  étant  $-SO_2NHCOR_1$  ou  $-CONSO_2R_1$ ;

$R_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle;

$R_2, R_3$  étant un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2NH$ ,  $SO_2R$  ( $R$  étant un radical alkyle inférieur).

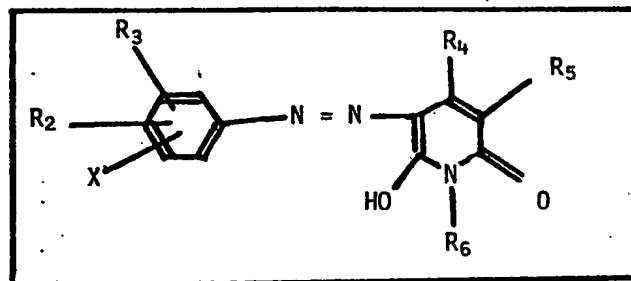
5



(13)

dans laquelle A est une base copulante.

10



(14)

15

dans cette formule:

X étant -SO<sub>2</sub>NHCO R<sub>1</sub> ou -CONHSO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>;

R<sub>1</sub> étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle;

20

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe CN, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>R (R étant un radical alkyle inférieur);

25

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> étant un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou le groupe CN;

R<sub>6</sub> étant un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle inférieur, ou aryle.

30

Les colorants présentant les formules générales (1 à 14) sont des colorants nouveaux et, à ce titre, ils constituent l'un des objets de la présente invention. La présente invention a en outre pour objet les articles, produits et tissus en fibres polyamides synthétiques colorés ou imprimés à l'aide du procédé décrit ci-dessus et, notamment, à l'aide des colorants nouveaux de formule générale (1 à 12). D'autres buts et avantages de la présente invention apparaîtront à l'étude de la description suivante des exemples donnés à titre non limitatif.

35

EXEMPLE A- Exemple général de teinture à l'aide de colorants isolés sous forme acide.

5 Une quantité de colorant nécessaire à l'obtention de certaines profondeurs de coloration est dissoute dans un bain colorant, puis est salifiée "in-situ" sous forme acide à l'aide de la quantité convenable à l'aide d'alcali volatil ou fixé ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  et leurs carbonates).

10 Le matériau à teindre est introduit dans un bain colorant à 50-60°C, dont la température est portée graduellement à température d'ébullition, tandis que l'on ajoute graduellement de petites quantités d'acide acétique afin d'obtenir, après 30 à 40 minutes de teinture sous ébullition, un pH permettant d'obtenir un bon épuisement du colorant (pH de 5,5 à 6 pour des teintes pâles, pH de 4,5 à 5 pour des teintes profondes).

15 Lorsque le pH optimum est atteint, la teinture est poursuivie durant 20 à 30 minutes supplémentaires. La matière teinte est rincée à plusieurs reprises avec de l'eau, puis séchée dans un courant d'air chaud.

EXEMPLE B- Exemple général de teinture à l'aide d'un colorant sous forme salifiée.

20 Une quantité de colorant nécessaire à l'obtention d'une certaine profondeur de coloration est dissoute dans un bain colorant à 50-60°C. Des quantités d'acétate d'ammonium variant entre 1 à 4% par rapport au poids de la fibre sont ajoutées à un colorant, puis on y introduit le matériau à teindre, la température est alors portée de façon graduelle à la température d'ébullition.

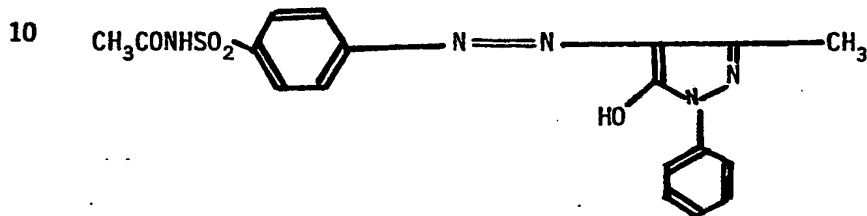
25 Entre 10 à 20 minutes d'ébullition, on ajoute graduellement au bain de petites quantités d'acide acétique de façon à obtenir, après 30 à 40 minutes d'ébullition, un pH optimum pour lequel est obtenue un bon épuisement de la teinture (pH de 5,5 à 6 pour des colorations pâles, pH de 4,5 à 5 pour des colorations profondes). Lorsque la teinture est achevée (environ 1 heure à température d'ébullition sur le support) le matériau est rincé à plusieurs reprises à l'aide d'eau, puis séché par un courant d'air.

EXEMPLE C- Exemple de foulage.

35 On prépare un bain de foulage ayant la composition suivante:

- Colorant salifié	10 parts
- Eau	890 "
- Indalca SR/C (agent épaississant à 12%)	80 "
- Oxalate d'ammonium sous forme cristalline	20 "
	<hr/> 1000 parts

On emploie un colorant jaune salifié ayant la formule suivante:



15

Un tissu de polyamide 66 est foulé dans le bain ainsi obtenu, le rapport de torsion ne dépassant pas 60%. Le matériau foulé est alors séché à 70°C, puis suit un traitement à la vapeur durant 30 à 40 minutes à 104-106°C (sous environ 1,2 atmosphères) et est enfin soigneusement lavé à l'aide d'eau, puis séché.

20

On obtient une coloration jaune régulière ayant de bonnes résistances à la lumière et aux traitements humides.

#### EXEMPLE D

##### - Exemple d'impression.

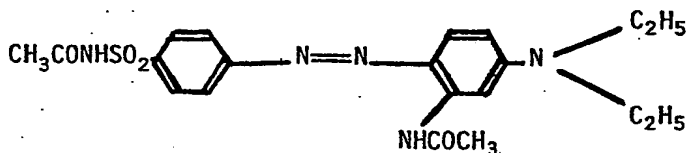
25

On prépare une pâte d'impression ayant la composition suivante:

- Colorant salifié	5 parts
- Eau	335 "
- Indalca PA/3 (solution à 10% d'agent épaississant)	600 "
- Tartrate d'ammonium à 33%	60 "
	<hr/> 1000 parts

30

On emploie le colorant orange ayant la formule suivante:



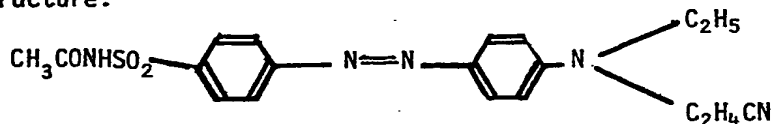
Un tissu texturé de fibres de polyamide 66 est imprimé à l'aide de ce colorant, puis est séché dans un four, et subit un traitement à la vapeur durant

30 à 40 minutes à 104-106°C (sous 1,2 atmosphères environ); ce tissu est alors soigneusement lavé à l'aide d'eau, puis séché. On obtient une impression de couleur orange uniforme présentant une bonne résistance à la lumière et à l'humidité.

5 Lorsque l'on souhaite appliquer par impression le colorant correspondant présentant des groupes COOH au lieu du groupe SO<sub>2</sub>NHCO conforme à la présente invention, il est nécessaire d'utiliser un produit microraffiné pour que les produits obtenus présentent des propriétés similaires.

#### EXEMPLE 1

10 2,14 parties de p-amino-benzène-sulfonacétamide sont dissous dans 50 parties de H<sub>2</sub>O et 2,5 parties en volume d'HCl concentré (à 36%). A l'aide de méthodes connues, on effectue une diazotation à 0-2°C par addition dans cette solution, d'une solution de 0,69 parties de NaNO<sub>2</sub> dans 15 parties de H<sub>2</sub>O. La solution de sel de diazonium ainsi obtenue est versée à 0-5°C dans  
15 une solution formée de 1,74 parties de N-éthyl-N-bêta-cyanoéthylaniline dans 50 parties d'eau; ensuite, on ajoute de l'acétate de sodium jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 3 au mélange résultant. Lorsque la réaction est achevée, on filtre et lave à l'aide d'eau. On recueille ainsi 3,82 g d'un colorant ayant la structure:



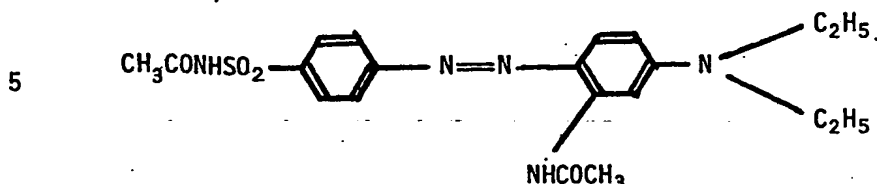
qui se présente sous forme d'une poudre jauné-orange qui permet de teindre en  
25 jaune profond les fibres de polyamide et qui donne lieu à une coloration régulière ainsi qu'à de bonnes résistances à la lumière et notamment aux traitements humides.

#### EXEMPLE 2

30 2,14 parties de p-amino-benzène-sulfonacétamide sont dissoutes dans 50 parties de H<sub>2</sub>O et 2,5 parties en volume d'acide chlorhydrique concentré (à 36%). Le mélange résultant est alors diazoté, à l'aide de méthodes connues, à 0-2°C par addition d'une solution de 0,69 parties de NaNO<sub>2</sub> dans 15 parties d'eau.

35 La solution de sel de diazonium résultante est versée à 0-5°C dans une solution formée de 2,06 parties de N,N-diéthyl-m-amino-acétoanilide, de 50 parties d'eau et de 1,5 parties en volume de HCl à 36%. On ajoute alors de l'acétate de sodium à cette solution jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre de 3. Lorsque la réaction est achevée, on filtre et lave à l'aide d'eau.

Le colorant, que l'on obtient sous forme d'une poudre rouge-orange, présente la structure suivante:

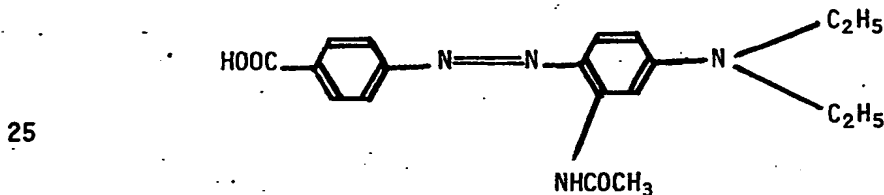


10 0,5 parties du colorant ainsi obtenu sont dissoutes avec la quantité requise de  $\text{NH}_4\text{OH}$  et mélangées au bain de teinture dans un appareil à circulation du bain.

100 parties d'un tissu en fibres de polyamide 66 sont introduites dans ce bain dont on élève la température graduellement jusqu'à la température d'ébullition.

15 Après 10 à 20 minutes d'ébullition, on ajoute graduellement de l'acide acétique jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur de 4,5-5. La teinture se poursuit sous ébullition durant 40 à 50 minutes; ensuite le matériau est lavé et séché dans un four. On obtient une coloration orange tout à fait uniforme présentant une bonne régularité et de bonnes résistances à la lumière et aux

20 traitements humides. Si, aux colorants décrits ci-dessus, on substitue une quantité équivalente d'un colorant non-fini ayant la structure suivante:



et opère selon la méthode ainsi décrite, on constate durant la deuxième teinture de faibles précipitations de colorants qui résultent d'un "placage"

30 sur le matériau et sur les parties métalliques de l'appareil. La teinture ainsi obtenue présente, par comparaison avec la précédente, une coloration plus pâle, une plus faible uniformité et une résistance plus faible au frottement. Si l'on procède aux mêmes teintures à l'aide des deux mêmes colorants, mais avec addition rapide d'acide acétique, on constate que le phénomène de "placage"

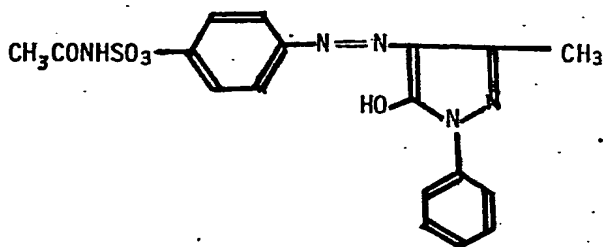
35 augmente notablement pour le colorant contenant les groupes  $\text{COOH}$ , tandis que les colorants contenant les groupes  $\text{SO}_2\text{NHC(=O)CH}_3$  ne donnent pas lieu à ce phénomène de "placage" et conservent les bonnes caractéristiques décrites ci-dessus. Si l'on emploie le colorant contenant le groupe  $\text{COOH}$ , on constate que le phénomène

de "placage" précité se produit également lorsque le produit non-fini est remplacé par un produit préalablement soumis à un microraffinage.

### EXEMPLE 3

2,14 parties de p-amino-benzène-sulfonacétamide sont dissoutes dans 50 parties de H<sub>2</sub>O et 2,0 parties en volume de HCl concentré (à 36%). On procède selon une méthode connue à une diazotation à 0-2°C par addition d'une solution de 0,69 parties de NaNO<sub>2</sub> dans 15 parties d'eau.

La solution de sel de diazonium à 0-5°C résultante est versée dans une solution formée de 1,76 parties de 1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone, 50 parties d'eau, 1,5 parties en volume d'une solution à 40% de NaOH. Lorsque la réaction est achevée, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à obtention d'une valeur de pH de l'ordre de 3; ensuite on chauffe durant 30 minutes jusqu'à une valeur de l'ordre de 50-60°C, puis on filtre et lave à l'eau. Le colorant, que l'on obtient sous forme d'une poudre jaune, présente la structure suivante:



Une partie du colorant ainsi obtenu est dissoute dans la quantité requise de NH<sub>4</sub>OH et additionnée au bain de teinture dans un appareil à circulation de bain.

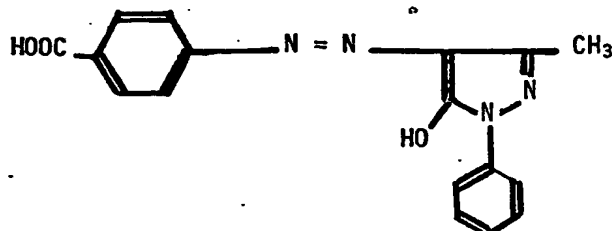
100 parties d'un tissu en fibres de polyamide sont introduites dans ce bain à 50-60°C et on porte graduellement la température à la température d'ébullition.

Après environ 10 à 20 minutes d'ébullition, on ajoute graduellement de l'acide acétique afin d'obtenir une valeur de pH de l'ordre de 4,5 à 5. La teinture est poursuivie sous ébullition durant 40 à 50 minutes supplémentaires, après quoi le matériau recueilli est lavé puis séché dans un four.

On obtient ainsi une teinture jaune uniforme bien unie qui est caractérisée par sa régularité et ses bonnes résistances à la lumière et aux traitements humides.

Lorsque l'on remplace le colorant précité par une quantité équivalente d'un colorant brut non raffiné ayant la formule suivante:

5



10

et que l'on opère selon la méthode décrite, on constate, au cours de la deuxième étape de teinture, que se produit un phénomène de précipitation du colorant qui produit un "placage" sur le matériau traité sur les parties métalliques de l'appareil.

15

De plus, on constate que le bain n'est pas complètement épuisé, à la différence du bain de teinture préparé dans les cas précédents.

Cette dernière teinture présente, par comparaison avec la teinture obtenue précédemment, une coloration plus pâle, une uniformité moindre et une résistance plus faible aux frottements dans les zones ayant été soumises au "placage".

20

Si l'on effectue des teintures similaires à l'aide des deux colorants précités, mais avec addition moins graduelle de l'acide acétique et avec emploi de proportions supérieures d'acide acétique, on constate que le phénomène de "placage" augmente considérablement pour le colorant contenant le groupe COOH.

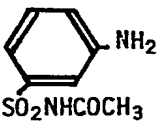
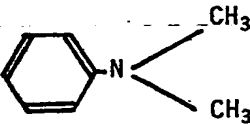
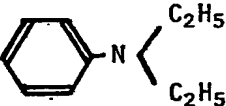
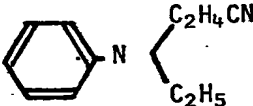
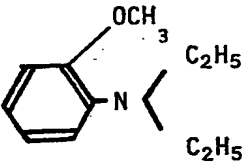
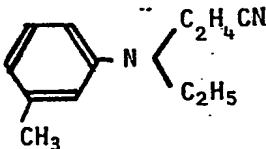
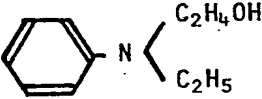
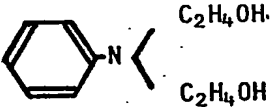
25

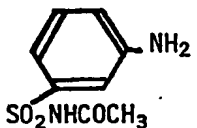
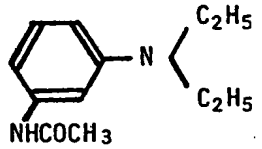
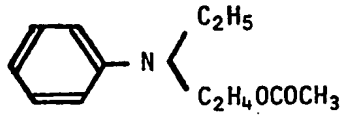
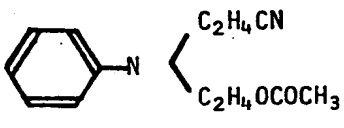
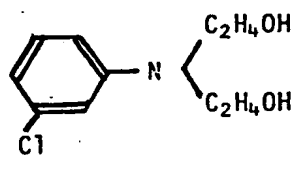
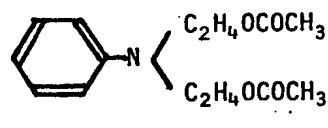
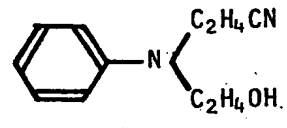
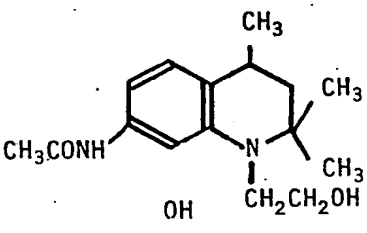
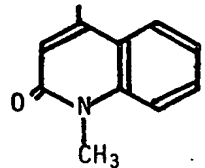
Le phénomène d'épuisement s'avère incomplet.

Ce phénomène de "placage" se produit pour les colorants contenant le groupe COOH également lorsque l'on substitue au produit brut un produit ayant été soumis à un microraffinage.

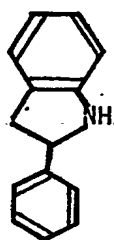
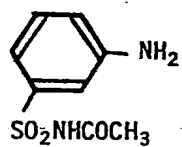
30

En opérant substantiellement selon la méthode indiquée précédemment, il est possible de préparer les colorants suivants:

<u>Ex. No.</u>	<u>Composé diazo</u>	<u>Copulant</u>	<u>Teinte sur le polyamide</u>
4)			jaune
5)	"		jaune
6)	"		jaune
7)	"		jaune-orange
8)	"		jaune
9)	"		jaune
10)	"		jaune

- 11)   jaune-rougeâtre
- 12) "  jaune
- 13) "  jaune
- 14) "  jaune
- 15) "  jaune
- 16) "  jaune
- 17) "  jaune-orange
- 18) "  jaune-verdâtre

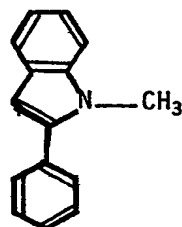
19)



jaune

20)

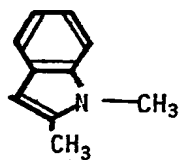
"



jaune

21)

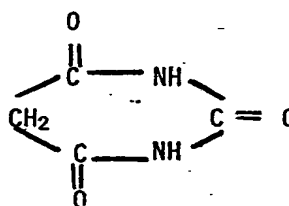
"



jaune

22)

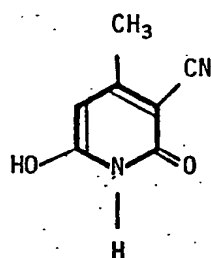
"



jaune

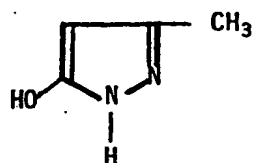
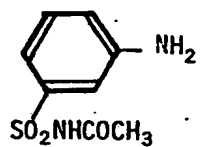
23)

"



jaune

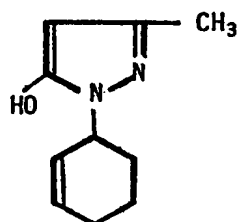
24)



jaune

25)

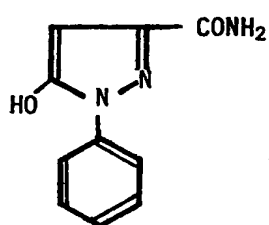
"



jaune

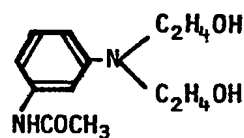
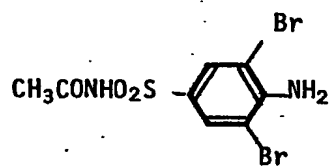
26)

"



jaune

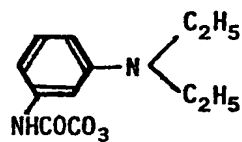
27)



jaune

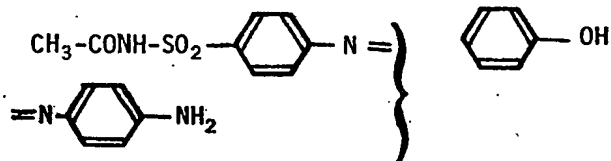
28)

"



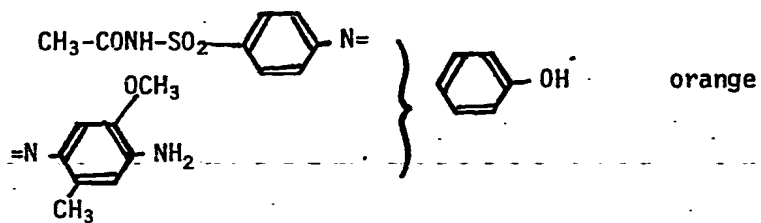
jaune

29)

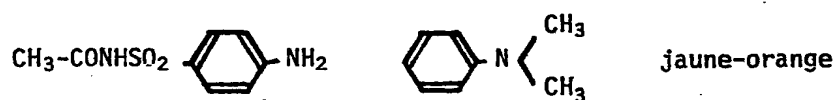


jaune-orange

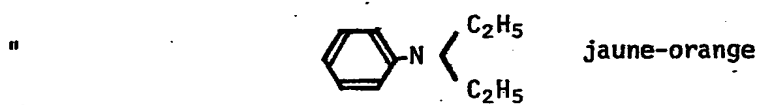
30)



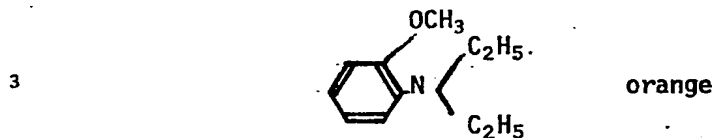
31)



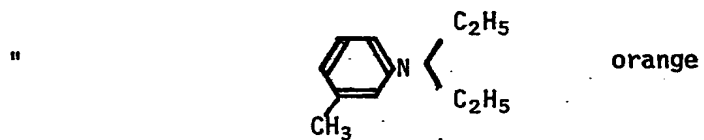
32)



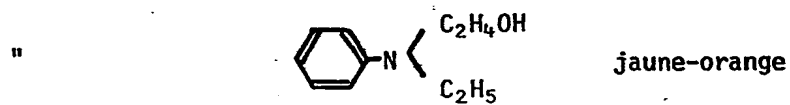
33)



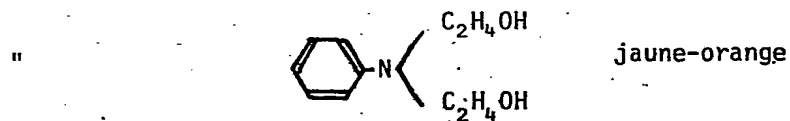
34)


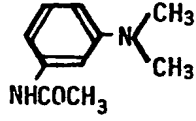
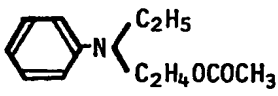
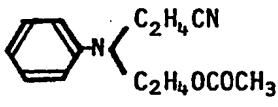
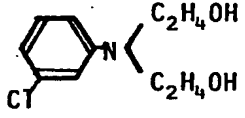
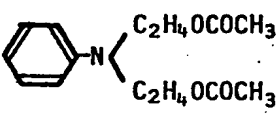
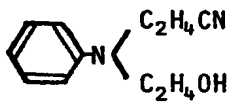
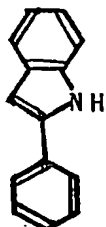


35)

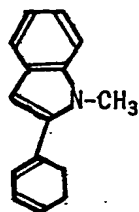
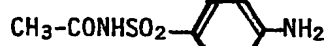


36)



- 37)  $\text{CH}_3\text{-CONHSO}_2\text{-}$    $\text{NH}_2$    $\text{NHCOCCH}_3$   $\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$  jaune-orange
- 38) "   $\text{N}$   $\text{C}_2\text{H}_5$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$  jaune-orange
- 39) "   $\text{N}$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$  jaune-orange
- 40) "   $\text{Cl}$   $\text{N}$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  jaune-orange
- 41) "   $\text{N}$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOCH}_3$  jaune-orange
- 42) "   $\text{N}$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  jaune-orange
- 43) "   $\text{NH}$  jaune

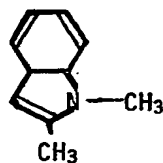
44)



jaune

45)

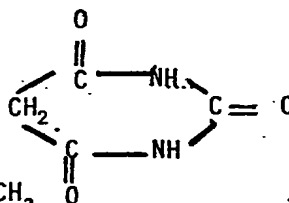
"



jaune

46)

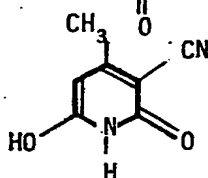
"



jaune

47)

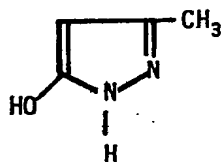
"



jaune

48)

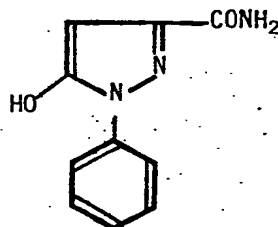
"



jaune

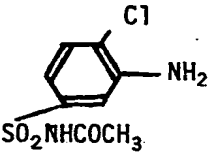
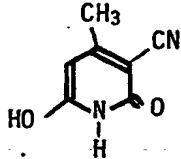
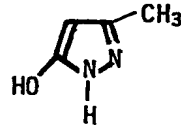
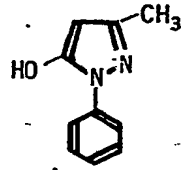
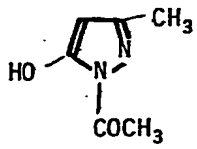
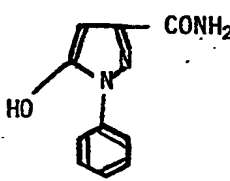
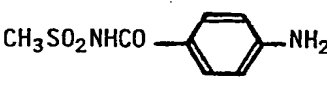
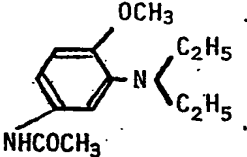
49)

"

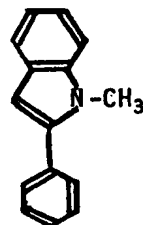
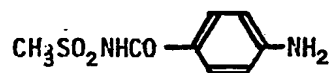


jaune

- 50) CC(=O)NS(=O)(=O)c1ccc(N)cc1 CC(=O)N1C=C(C)C=C1O jaune
- 51) CC(=O)NS(=O)(=O)c1ccc(N)cc1Cl CC(=O)Nc1ccc(NC(=O)OC)cc1 orange
- 52) " c1ccc2c(c1)c(c[nH]2)-c3ccccc3 jaune
- 53) " CN1C=Cc2ccccc21 jaune
- 54) " Cc1c(C)c2ccccc2c1 jaune
- 55) " O=C1NC(=O)CC(=O)N1 jaune

- 56)   jaune
- 57) "  jaune
- 58) "  jaune
- 59) "  jaune
- 60) "  jaune
- 61)   orange

5 62)

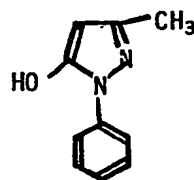


jaune

10

63

"

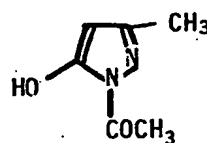


jaune

15

64)

"



jaune

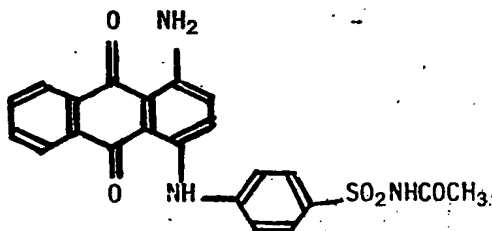
20

25

EXEMPLE 65

0,5 parties d'un colorant ayant la structure suivante:

30



35

est appliqué selon la méthode générale A précitée. On obtient ainsi une teinture de couleur bleue qui est extrêmement régulière et qui présente de très bonnes stabilités à la lumière et aux traitements humides.

EXEMPLE 65 bis

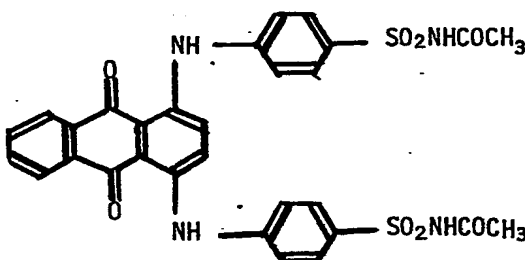
On introduit dans un réacteur les matières suivantes:

- 320 parties d'alcool butylique;
- 27 parties de quinizarine;
- 27 parties de leuco-quinizarine;
- 163 parties de p-amino-benzène-sulfonacétamide;
- 27 parties d'acide borique.

Le mélange est maintenu à température du reflux durant 12 heures, puis on le filtre à 80°C et lave à l'aide de 320 parties de butanol à 80°C.

Le gâteau résultant est séparé et subit un entraînement à la vapeur, puis il est filtré et séché.

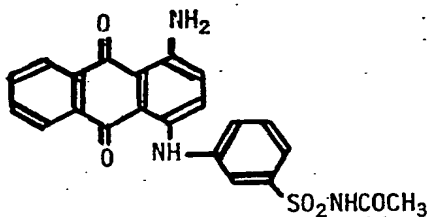
On obtient ainsi 100 parties d'un colorant présentant la structure suivante:



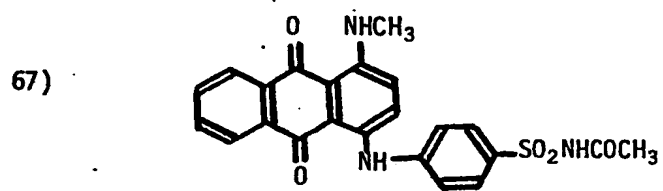
lequel est susceptible de teindre en bleu-verdâtre les fibres polyamides et de donner une coloration plus régulière et présentant de bonnes qualités de résistance. En opérant suivant le même procédé, il est possible, à partir des colorants suivants, d'obtenir les mêmes propriétés:

Exemple N°	Colorant	Teinte sur fibres de polyamides
---------------	----------	------------------------------------

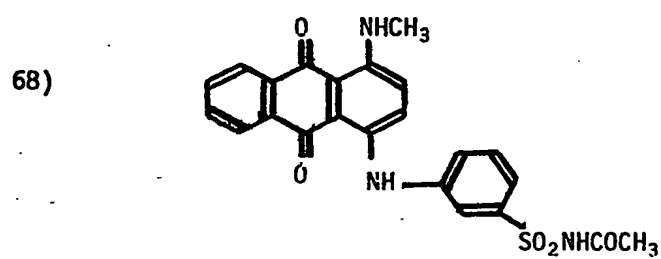
66)



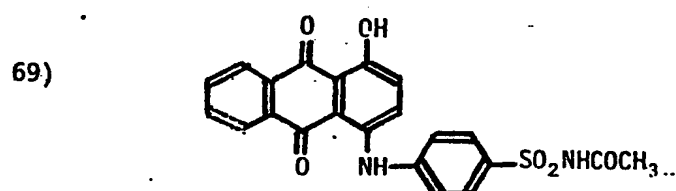
bleu



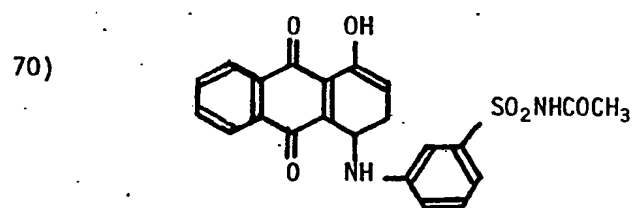
bleu



bleu



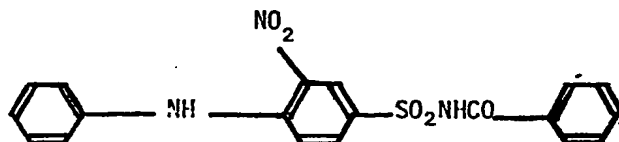
bleu-rougeâtre



bleu-rougeâtre

EXEMPLE 71

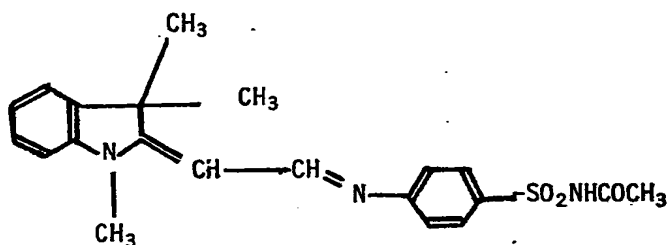
0,5 parties du colorant de formule suivante:



10 sont appliquées suivant la méthode générale A précitée. On obtient ainsi une teinture de couleur jaune qui présente une très bonne régularité et qui présente une très bonne résistance à la lumière et aux traitements humides.

EXEMPLE 72

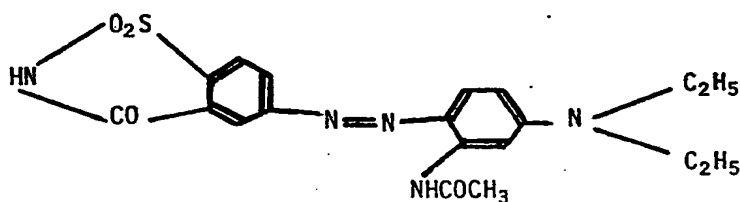
0,5 parties d'un colorant ayant la structure suivante:



est appliqué selon la méthode générale A précitée. On obtient ainsi une teinture de couleur jaune présentant une excellente régularité et une très bonne résistance à la lumière et aux traitements humides.

EXEMPLE 73

0,5 parties de colorant ayant la structure suivante:

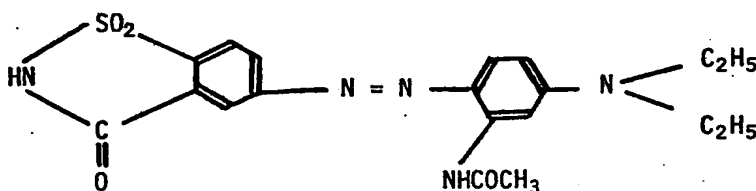


35 sont appliquées selon la méthode générale A précitée. On obtient ainsi une teinture de couleur rouge présentant une bonne régularité et présentant de bonnes qualités de résistance à la lumière et aux traitements humides.

Le colorant selon cet exemple est préparé selon la méthode suivante: à une température inférieure à 15°C, on introduit dans une solution formée de

0,70 parties de nitrite de sodium dans 5,5 parties en volume d'acide sulfurique concentré, environ 11 parties en volume d'un mélange formé d'acide propionique et d'acide acétique dans le rapport 1:5 en volume. On ajoute alors, à une température inférieure à 5°C, 2 parties de 5-amino-1,2-benzisothiazolone-1,1-dioxyde, puis encore 11 parties en volume du mélange 1:5 d'acide précité; le mélange réactionnel résultant est agité pendant 2 heures à une température comprise entre 0-5°C.

2,06 parties de m-diéthylamino-acétanilide sont alors dissoutes dans 75 ml du mélange 1:5 d'acide, puis refroidies à l'aide de glace et la solution de sel de diazonium lui est alors ajoutée. Le mélange résultant est tamponné à l'aide d'acétate de sodium puis agité durant 1 heure. Il précipite alors par addition d'eau le colorant de formule:

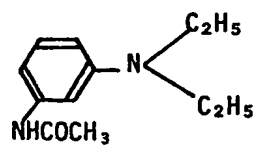
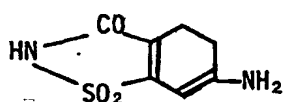


ce précipité est alors lavé à l'aide d'eau, puis séché.

De façon similaire, il est possible d'employer suivants:



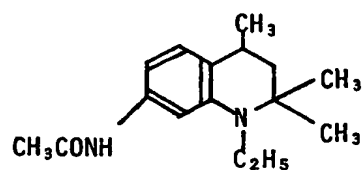
80



écarlate

81

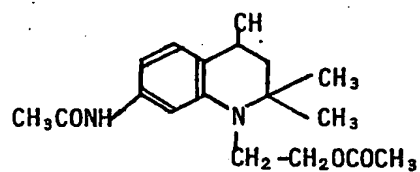
"



rouge

82

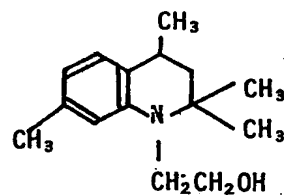
"



rouge

83

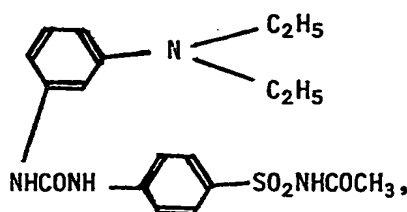
"



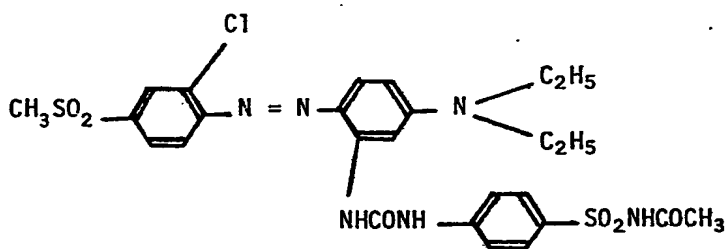
écarlate

## EXEMPLE 84

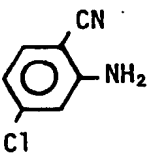
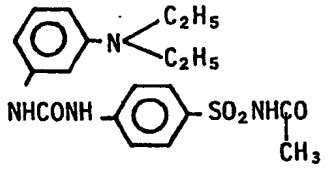
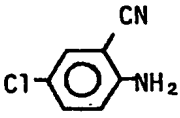
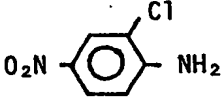
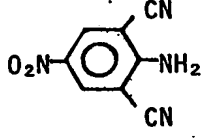
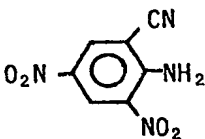

6,12 parties de 1-amino-2-chloro-benzène-4-méthylsulfone sont ajoutées en 1 heure à 15 parties en volume d'acide nitrosyle sulfurique 2N à une température de 10°C; le mélange est alors agité durant 1 heure et la solution résultante est versée sur 60 parties d'eau et 60 parties de glace. La solution diazo limpide résultante est versée à 0°C sur une solution formée de 12,72 parties de:

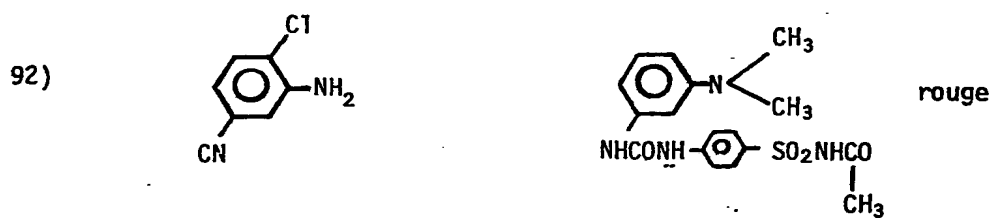
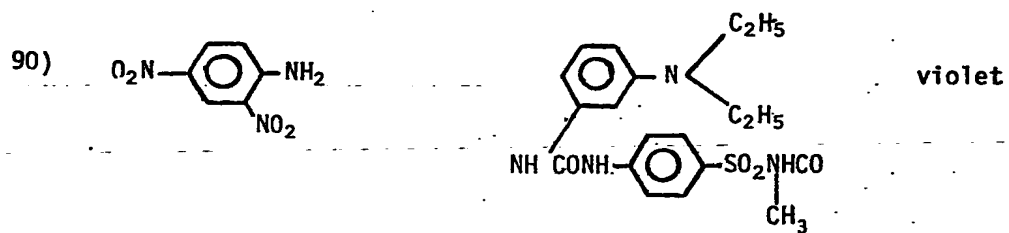


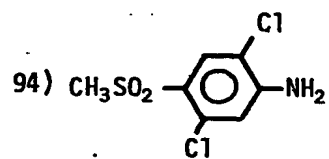
150 parties d'eau et 3,0 parties d'acide chlorhydrique (à 36%). Lorsque la réaction est achevée, on ajoute de l'acétate de sodium jusqu'à l'obtention d'un pH de l'ordre de 4,7, puis on filtre et lave à l'aide d'eau. Le colorant résultant, que l'on recueille sous forme d'une poudre rouge, présente la formule suivante:



Une partie du colorant ainsi obtenue est dissoute avec la quantité requise de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , puis mélangée au bain colorant dans un appareil de circulation de bain. 100 parties d'un tissu de fibre polyamide 66 sont introduites dans ce bain, maintenu à 50-60°C, puis on porte graduellement la température jusqu'au point d'ébullition. Après 10 à 20 minutes d'ébullition, on ajoute au bain graduellement de l'acide acétique jusqu'à obtenir un pH de l'ordre de 4,5-5. La teinture se poursuit sous ébullition durant 40 à 50 minutes supplémentaires; puis le matériau est rincé et séché dans un four. On obtient ainsi une teinte rouge uniforme qui est caractérisée par sa régularité et par ses propriétés de résistance à la lumière et aux traitements humides. En opérant substantiellement selon la méthode décrite ci-dessus, il est possible de préparer les colorants suivants:

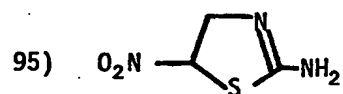
EXEMPLE N°	COMPOSE DIAZO	COPULANT	TEINTE SUR LE TISSU DE POLYAMIDE
85			rouge
86		"	rouge
87		"	rouge
88		"	bleu
89		" 	bleu





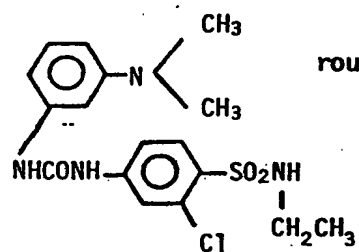
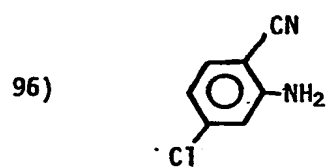
idem

rouge

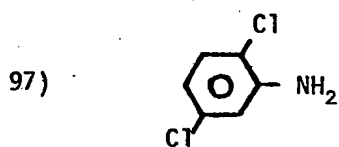


idem .

bleu



rouge

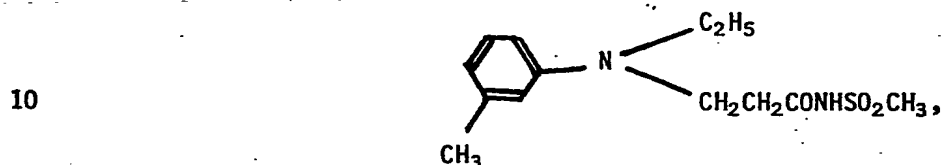


idem

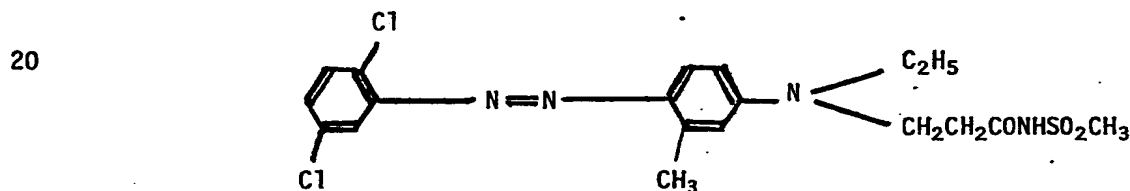
orange

## EXEMPLE 98

1,61 parties de 2,5-dichloro-aniline sont ajoutées à une solution de 20 parties d'eau et 2,5 parties de HCl (à 36%). Le mélange sera diazoté selon les méthodes classiques à 0-2°C par addition goutte à goutte d'une solution de 0,69 parties de NaNO<sub>2</sub> dans 15 parties d'eau. Le sel de diazonium est alors ajouté à une solution de 2,84 parties de



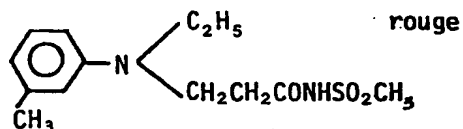
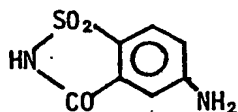
50 parties d'eau, 50 parties de glace, et 1 partie de HCl (à 36%). Quand cette réaction est achevée, on ajoute alors de l'acétate de sodium afin que la valeur du pH soit portée à 4,7, puis filtre et lave à l'aide d'eau. Le colorant obtenu, se présentant sous forme d'une poudre jaune-orange, présente la structure suivante:



25 1 partie du colorant ainsi obtenue est dissoute dans la quantité requise de NH<sub>4</sub>OH puis ajoutée au bain colorant dans un appareil de circulation du bain. 100 parties d'un tissu de fibre polymadide 66 sont introduites dans ce bain à 50-60°C, la température étant graduellement portée jusqu'au point d'ébullition. Après 10 à 20 minutes de traitement à l'ébullition, on ajoute alors graduellement de l'acide acétique jusqu'à ce que le pH soit de l'ordre de 4,4-5. 30 On continue la teinture sous ébullition durant 40 à 50 minutes, puis le matériau est rincé et séché dans un four. On obtient ainsi une nuance rouge uniforme caractérisée par sa régularité et par ses propriétés de stabilité à la lumière et aux traitements humides.

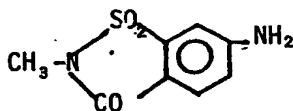
EXEMPLE N°	COMPOSE DIAZOTABLE	COPULANT	TEINTE SUR LE TISSU DE POLYAMIDE
------------	--------------------	----------	----------------------------------

99



rouge

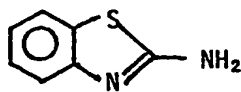
100



idem

idem

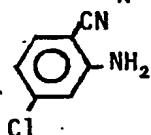
101



idem

idem

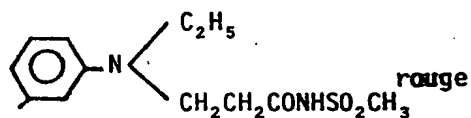
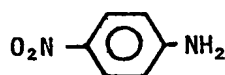
102



idem

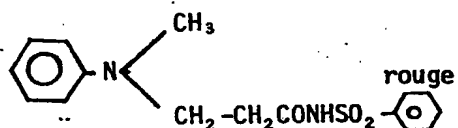
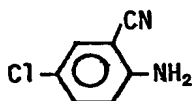
idem

103



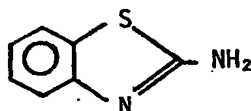
rouge

104



rouge

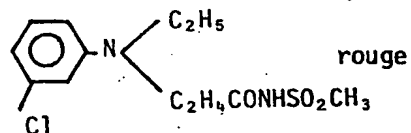
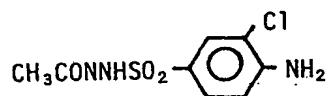
105



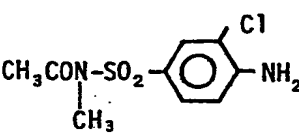
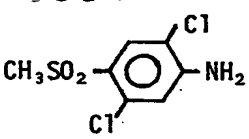
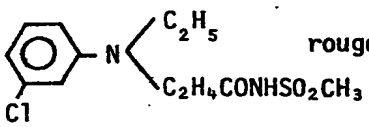
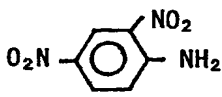
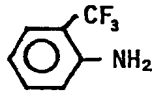
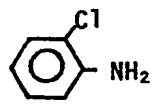
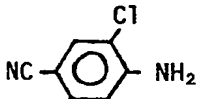
idem

rouge

106

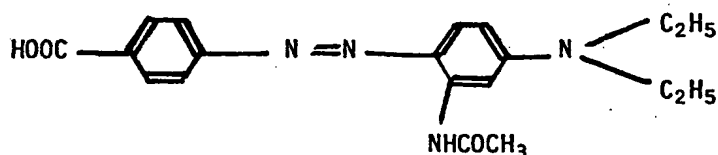


rouge

- 107  idem rouge
- 108   rouge
- 109  idem rouge
- 110  idem jaune
- 111  idem jaune
- 112  idem rouge

EXEMPLE 113Exemple de teinture dans un solvant

0,5 parties du colorant préparé selon l'exemple 2 et isolé sous forme salifiée sont dissoutes dans 40 parties d'eau, puis ajoutées à un bain de teinture qui est contenu dans un appareil sous pression et qui est formé de 100 parties de perchloroéthylène, de 2 parties d'acide acétique et de 20 parties d'un mélange contenant 84,0% de Setrol 0 et 16% de Setrolene 0; le tout est dilué dans 2900 parties de perchloroéthylène. A une température de l'ordre de 20°C, on introduit dans ce bain 100 parties d'un tissu fait de fibres de polyamide 66; le bain est alors chauffé à 100°C en 30 minutes et cette température est maintenue durant 45 minutes. Ensuite le bain est refroidi à 20°C en 20 minutes, puis le matériau traité est lavé par perchloroéthylène et séché. On obtient ainsi une teinture de couleur orange uniforme, caractérisée par sa régularité et par ses bonnes propriétés de résistance à la lumière et aux traitements humides. En remplaçant le colorant ~~présenté par une quantité équivalente d'un colorant ayant~~ la structure suivante:



et en le mettant en oeuvre selon les mêmes conditions; on obtient une coloration qui, par comparaison avec celle précédemment obtenue, est bien moins profonde.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation décrits et représentés, elle est susceptible de nombreuses variantes, accessibles à l'homme de l'art, sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour l'obtention d'une teinture régulière et rapide des fibres de polyamide synthétique dans un solvant aqueux ou organique, caractérisé en ce que l'on emploie un colorant exempt de groupes acides carboxyliques ou sulfoniques et contenant au moins dans sa structure un radical  $-SO_2NHCOR_1-$ .

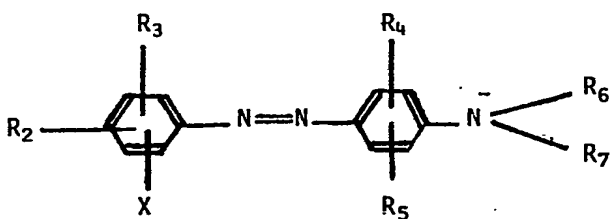
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le colorant employé consiste en un colorant monoazo ou polyazo exempt du groupe acide carboxylique ou sulfonique et comprenant au moins un radical  $-SO_2NHCOR_1-$  dans sa structure.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les colorants employés consistent en des colorants anthraquinoniques, exempts de groupes acides carboxyliques ou sulfoniques et comprenant au moins dans leur structure un radical  $-SO_2NHCOR_1-$ .

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les colorants employés consistent en des colorants nitroamino exempts de groupes carboxyliques ou sulfoniques et comprenant au moins un radical  $-SO_2NHCOR_1-$  dans leur structure.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les colorants employés consistent en des colorants de type azaméthine exempts de groupes acides carboxyliques ou sulfoniques et comprenant au moins un radical  $-SO_2NHCOR_1-$  dans leur structure.

6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le colorant présente la formule générale:



dans laquelle:

X est  $-SO_2NHCOR_1$  ou  $-CONHSO_2R_1$

( $R_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle);

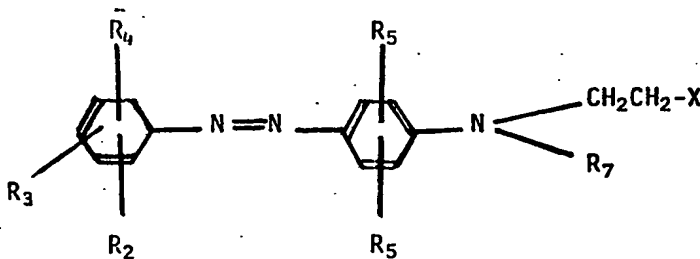
$R_2, R_3$ , indépendamment l'un de l'autre, sont un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe  $NO_2, CN, SO_2R$

(R étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone) ou  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ;

$R_4$ ,  $R_5$ , indépendamment l'un de l'autre, consistent en un atome d'hydrogène ou d'un halogène, ou en un radical  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, alcoyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou acylamino;

$R_6$ ,  $R_7$ , indépendamment l'un de l'autre, sont un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-acyle}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$  (R étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone).

7. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le colorant présente la formule générale suivante:



dans laquelle:

X est  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$ ,

( $R_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle);

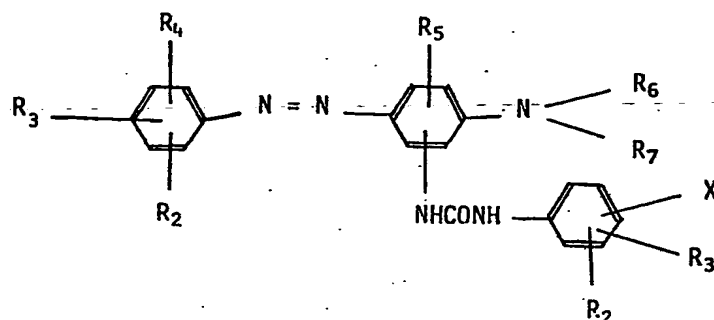
$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , indépendamment l'un de l'autre, consistent en un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle inférieur),  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $-\text{CONRSO}_2-$  (R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle),  $\text{COOR}$  (R étant un radical alkyle),  $\text{CONRR}_1$  (R et  $R_1$ , consistant, indépendamment l'un de l'autre, en un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle inférieur) ou X;

$R_5$ ,  $R_6$ , indépendamment l'un de l'autre, sont un atome d'hydrogène ou d'halogène, ou un radical  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ou un radical alkyle alcoyle inférieur ou acylamino;

$R_7$  est un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle inférieur, ou encore un groupe  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}$  (R étant un radical

acycle inférieur),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$  (R étant un radical alkyle inférieur).

8. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le colorant présente la formule générale suivante:



15 dans laquelle:

X est  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$  ou  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$ ,

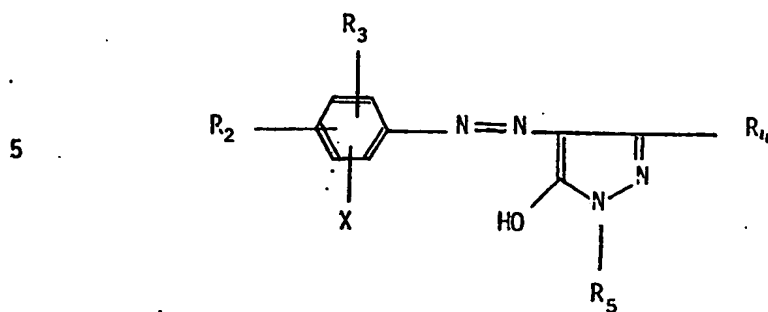
( $\text{R}_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle);

$\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle inférieur),  $\text{COOR}$  (R étant un radical alkyle inférieur),  $\text{CONRR}'$  (R,  $\text{R}'$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle inférieur),  $-\text{CONR}-\text{SO}_2-$  (R étant un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle inférieur), ou X;

$\text{R}_5$  sont un atome d'hydrogène, ou d'halogène ou un radical alkyle, ou alcoyle inférieur;

$\text{R}_6$ ,  $\text{R}_7$ , indépendamment l'un de l'autre, sont un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}$  (R étant un radical alkyle inférieur),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$  (R étant un radical alkyle inférieur).

9. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le colorant présente la formule générale:



10

dans laquelle:

X est  $\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$ ,

( $\text{R}_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle);

15

$\text{R}_2, \text{R}_3$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de chlore ou de brome ou un radical alkyle comportant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  ( $\text{R}$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone);

20

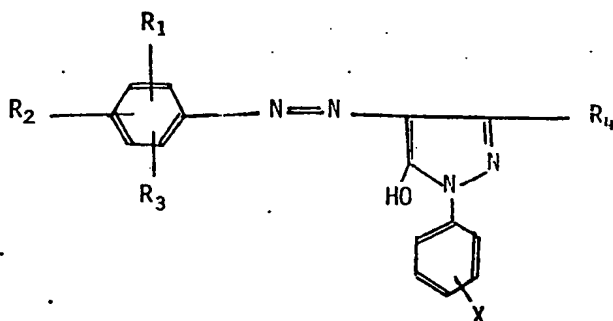
$\text{R}_4$  est un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{CONRR}'$  ( $\text{R}, \text{R}'$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone), ou  $\text{COOR}$  ( $\text{R}$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone);

25

$\text{R}_5$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ou un radical aryle (éventuellement substitué par un halogène) ou  $\text{NO}_2$  ou  $\text{COCH}_3$ .

10. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le colorant présente la formule générale:

30



35

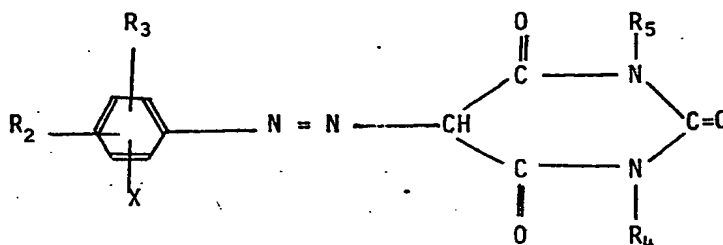
dans laquelle: X est  $\text{SO}_2\text{NHCOR}_5$  ou  $-\text{CONRSO}_2\text{R}_5$ ,

(R<sub>5</sub> étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle);

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> sont un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe CH, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>R (R étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone);

R<sub>4</sub> étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, un radical CONH<sub>2</sub>, COOR (R étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone) ou CONRR' (R, R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone).

11. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le colorant présente la formule:



dans laquelle:

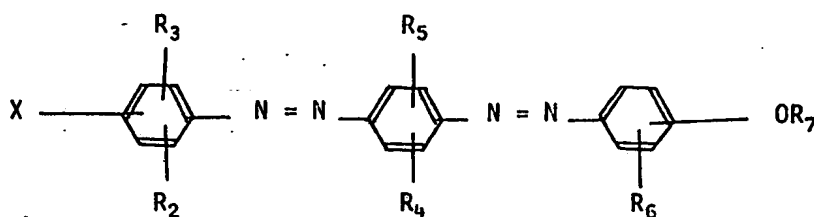
X est -SO<sub>2</sub>NHCOR<sub>1</sub> ou -CONHSO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>,

(R<sub>1</sub> étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle);

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> sont un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone; NO<sub>2</sub>, CN, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>R (R étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone);

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> sont indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou encore un groupe CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

12. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le colorant présente la formule générale:



dans laquelle:

X est  $\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$ ,

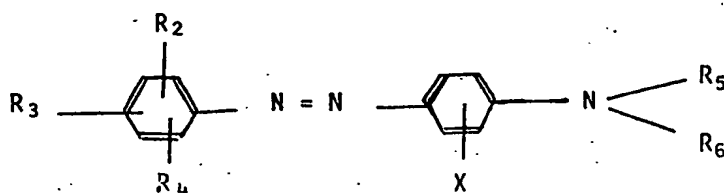
( $\text{R}_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle);

15  $\text{R}_2, \text{R}_3$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  ( $\text{R}$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone);

20  $\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou alcoyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone;

$\text{R}_7$  est un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone.

25 13. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le colorant présente la formule générale:



dans laquelle:

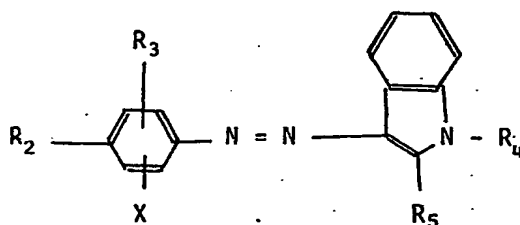
35 X est  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$ ,

( $\text{R}_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle);

$R_2, R_3, R_4$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone);

$R_5, R_6$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone.

14. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le colorant présente la formule générale:



dans laquelle:

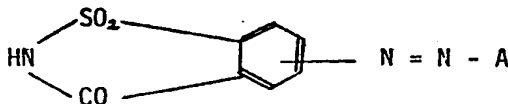
X est  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$ ,

( $R_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle);

$R_2, R_3$  sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, un groupe CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone);

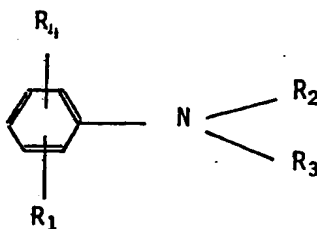
$R_4, R_5$  étant, indépendamment l'un de l'autre, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle.

15. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le colorant présente la formule générale:



dans laquelle:

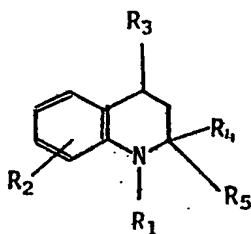
A est une base copulable qui peut consister en le radical:



dans lequel:

- $R_1, R_4$  indépendamment l'un de l'autre, sont un atome d'hydrogène, ou d'halogène, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, un radical alcoyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe  $-OCH_2CH_2OH$ , ou acylamino;
- $R_2, R_3$ , indépendamment l'un de l'autre, sont un atome d'hydrogène, un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe  $CH_2CH_2OH$ ,  $CH_2CH_2CN$ ,  $CH_2CH_2O$ -acyle,  $CH_2CH_2COOR$  ( $R$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone);

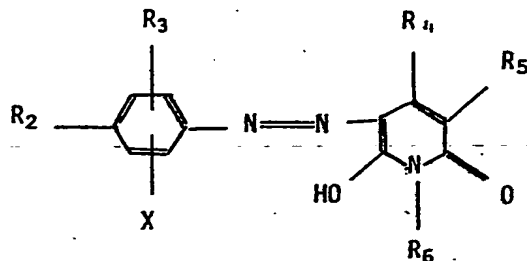
ou encore A pouvant être le radical:



dans lequel:

- $R_1$  est un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe  $CH_2CH_2OH$ ,  $CH_2CH_2O$ -acyle,  $CH_2CH_2CH_2NHCONHC_2H_5$ ;
- $R_2$  étant un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe acylamino, ou alkyloxy;
- $R_3, R_4, R_5$  indépendamment l'un de l'autre, sont un atome d'hydrogène, un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone.

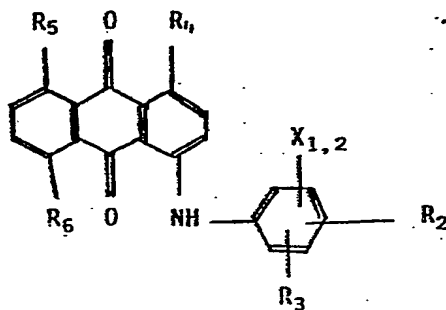
16. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le colorant présente la formule générale:



dans laquelle:

- X est  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$ ,  
 ( $\text{R}_1$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle);
- $\text{R}_2, \text{R}_3$ , indépendamment l'un de l'autre, sont un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  ( $\text{R}$  étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone);
- $\text{R}_4, \text{R}_5$  sont un atome d'hydrogène, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe CN;
- $\text{R}_6$  étant un atome d'hydrogène, ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle.

17. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le colorant présente la formule:



dans laquelle:

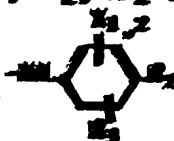
- X est  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$ ,  
 ( $\text{R}_1$  est un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un radical aryle);

$R_2, R_3$  sont un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome, un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$  (R étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone);

$R_4$  est un groupe OH,  $\text{NH}_2$ , NHR (R étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone);

$R_5, R_6$  étant un atome d'hydrogène, ou un groupe OH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,

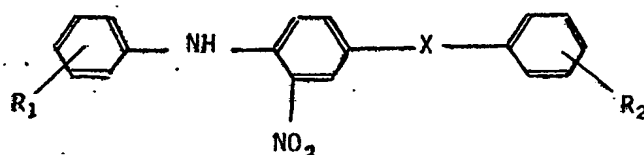
étant entendu que l'un des radicaux  $R_1, R_5, R_6$  peut être le radical



dans lequel:

X,  $R_2$  et  $R_3$  sont tels que mentionnés ci-dessus.

18. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le colorant présente la formule:



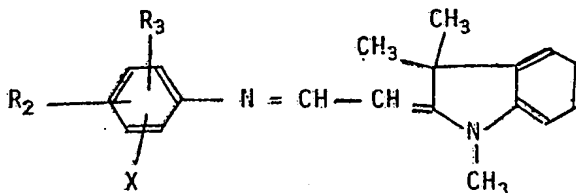
dans laquelle:

X est  $-\text{SO}_2\text{NHCO}-$  ou  $-\text{CONHSO}_2-$ ,

$R_1$  est un atome d'hydrogène ou de chlore ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone, ou alcoyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone;

$R_2$  étant un atome d'hydrogène, de chlore ou de brome ou un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone.

19. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le colorant présente la formule générale:



dans laquelle:

X est  $-\text{SO}_2\text{NHCOR}_1$  ou  $-\text{CONHSO}_2\text{R}_1$ ,

(R<sub>1</sub> étant un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ou un radical aryle);

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, de chlore, ou de brome un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe CN, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>R (R étant un radical alkyle comprenant 1 à 4 atomes de carbone.

5

20. Matériaux teints ou imprimés à l'aide des procédés selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.

10

21. Fibres polyamide synthétiques teintes ou imprimées à l'aide du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19.